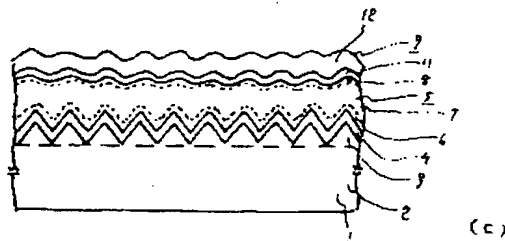


## Patent Abstracts of Japan

TITLE : PHOTOELECTRIC CONVERTER



AN

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—152672

⑤ Int. Cl.  
H 01 L 31/04

識別記号 庁内整理番号  
7021—5F

⑬ 公開 昭和59年(1984) 8月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 光電変換装置

番21号株式会社半導体エネルギー  
研究所内

⑯ 特 願 昭58—26850

⑰ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究  
所

⑱ 出 願 昭58(1983) 2月19日

⑲ 発 明 者 山崎舜平

東京都世田谷区北鳥山7丁目21  
番21号

明 細 書

1. 発明の名称

光電変換装置

2. 特許請求の範囲

1. 透光性基板の主面上に、70またはその近傍の角度（望み角）の鋸状表面を有する酸化亜鉛またはその混合物を主成分とする透光性絶縁物、または酸化インジウム、酸化スズまたはその混合物を主成分とする透光性導電物よりなるブロッキング層と、該ブロッキング層上に透光性導電膜よりなる第1の電極と、該電極上に光照射により光起電力を発生させる非単結晶半導体と、該半導体上に第2の電極とを設けることを特徴とする光電変換装置。
2. 特許請求の範囲第1項において、透光性基板は厚さ0.65～2.2 mmを有するアルカリ金属元素を表面近傍のガラス内部に添加して設けられたガラス基板よりなることを特徴とする光電変換装置。
3. 特許請求の範囲第1項において、鋸状の表面

を有する透光性絶縁物は、そのピッチを0.1～10 μmを有することを特徴とする光電変換装置。

4. 特許請求の範囲第1項において、鋸状の表面を有する透光性絶縁物は、三角形、矩形またはスグレ状の表面形状を有することを特徴とする光電変換装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、透光性基板上の70またはその近傍の角度の鋸状の表面を有するブロッキング層上に透光性導電膜よりなる第一の電極と、該電極上にPINまたはPN接合を少なくともひとつ有する、光照射により光起電力を発生する非単結晶半導体と、該半導体上に第二の電極（裏面電極）を有する光電変換装置（以下PVCという）に関する。

本発明はこの透光性絶縁基板の主面に鋸状の凹凸表面を有せしめることにより、その表面積を大きくし、光に対しては長光路となり、キャリア特にホールに対しては実質的に短光路とならしめることにより、光照射光面側の光電変換効率を向上

特開昭59-152672(2)

させることを目的としている。

本発明はかかる縞状の凹凸を有せしめるため、特にその縞状の角度を70またはその近傍（+25°-15°以内）を有し、基板と透光性導電膜である第一の電極の反射防止膜との界面に入射光が少なくとも2面照射されることにより、その界面での反射を少なくすることを特徴としている。

本発明はかかる凸部/凹部は概略1となり、かつそのピッチは0.1~10 $\mu$ （高低差は0.05~1 $\mu$ ）であることを目的としている。

このようにすることにより、入射光側表面での照射光を複反射せしめることにより、透光性基板上の第一の電極を構成する透光性導電膜（以下CTFという）と半導体との界面での反射を少なくし、加えて基板とCTFとの界面での反射総量を少なくすることができる。その結果入射光の反射量をこれまでの20~30%より5~8%にまで下げることができるようになり、そのため光電変換装置としての変換効率を10~15%も向上させることができた。

本発明は透光性基板を単なるソーダガラスまたは白板ガラスとするのではなく、その機械強度が3~5倍も大きい化学強化ガラスを用いることにより、厚さ0.65~2.2mmと薄い基板を用いたことを特徴としている。

一般に化学強化に用いられるガラス表面より20~30 $\mu$ の深さに含浸させたカリウム等のアルカリ金属が、光電変換装置の完成後CTF内に拡散してCTFの電気伝導度を下げ、ひいては信頼性を低下させてしまう。

本発明はこの欠点を防ぐため、この化学強化ガラスと第一の電極のCTFとの間にカリウムに対してブロッキング（マスク）効果を有する酸化珪素またはリンガラスまたはこれらの混合物よりなる絶縁被膜、またはこれら絶縁物層上に酸化インジウム、酸化スズまたはこれらの混合物を平均膜厚0.1~5の厚さに設け、さらにこの絶縁物または導電物に縞状の凹凸を有せしめてブロッキング層としたことを特徴としている。

さらに本発明は半導体中に入射した光の短波長

での量子効率を向上させることを特徴としている。

即ち、500nm以下の短波長に対する光路を長くし、かつこの光路中で発生した電子・ホール対のうちの一方特に好ましくはホールのドリフトする拡散長を短くすることにより、キャリアのライフタイムより十分短い時間にCTFを到達せしめることにより、その量子効率を400nmにて従来の60%、500nmにて80%であったものを、400nmにて85%、500nmにて95%にまで高めることができた。

これらの効果が複合化して従来の構造ではAM1（100mW/cm）の照射下で7%までしか得られなかったものを、一気に10.2~11.5%にまで高めることができた。

本発明は（100）面またはその近傍の面（一般に（11 $\bar{n}$ ）面を有し $n \geq 3$ 例えば $n = 5$ においては（115）であるをもって近傍とする）好ましくは（100）面を有する珪素単結晶の表面をAPW（エチレンジアミン、ピロカテコール、水の混合液）によりエッチングをすることによりV型溝（V型溝の角度は70.5°となる）を有する、即ち70°

またはその近傍の角度の縞状表面を有する母材（ここでは単結晶珪素）を作り、この透光性基板状の絶縁物または絶縁物上の導電物または導電物を縞状に変形するための「型」として用い、この絶縁物を透光性基板と一体化して作ることにより、基体自体が縞状の表面を有するとともに、その凹凸はすべてが概略同一形状の縞状を有せしめた透光性基板（基体）を形成したものである。

さらに本発明はかかる縞状の主面上にその後工程を電子ビーム蒸着法、スプレー法、プラズマ気相法（PCVD法という）または減圧気相法（LPCVD法という）を用いて、この第一の電極を構成するCTFを形成し、さらにこのCTF上に非単結晶半導体膜を形成させていることを特徴としている。

従来PVCは第一図にその縦断面図を示すが、平坦な表面を有するガラス基板（1）上にCTF（4）をITO、SnO<sub>2</sub>等を、電子ビーム蒸着法またはスプレー法で、1層または2層に形成することが知られている。このCTFをスプレー法で形成する場合ITO（酸化インジウム酸化スズ化合物）を1500

～2000Åの平均厚さに形成し、さらにこの上面に酸化スズを200～500Åの厚さに形成する。するとこのCTFの表面は0.3～0.7μmの平均粒径を有する凹(14)、凸(13)（但しその高低差はその粒径の高々1/10程度の200～500Åしか生じさせることができない）を構成させることができる。このため半導体即ちP型半導体例えばSi<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>(0<x<1)(6)、I型半導体(7)、N型半導体(8)よりなるPIN接合を有する非単結晶半導体(5)を積層して設け、さらに第二の電極を形成する時、入射光(10)を半導体中で(21)のごとくに若干曲げることが可能である。

しかしかかる従来例においては、平坦な表面を有する透光性基板(3)上に単にスプレー法によるディポジションのクラスタでできた凹凸表面のなめらかな鱗状（電子顕微鏡で見ると魚の鱗のごとき形状を有するため鱗状という）の曲面を有するのみであり、まったく不十分なものであった。

このためさらにこの形状を積極的に用いることが求められている。さらにかかる従来方法におい

ては、基板(3)、CTF(4)界面での反射(20)に対してまったく有効でないことが判明した。

かかる従来方法ではその光電変換効率（以下単に効率という）は7%（7～7.9%）までであり、最高7.93%までしか得られなかった。

本発明はかかる長波長光を乱反射させることにより、600nm以上の長波長光の量子効率を高めるのみでなく、短波長光を有効に用い、加えて基板—CTF界面、CTF—半導体界面での屈折率の差による反射を複反射せしめることによりさらに短波長光による光路長/キャリアの拡散長を従来の値1より1.5～7にまで高めたことを特徴としている。

特に300～500nmの短波長光は半導体中で2000Åまで90%以上が光吸収されて光電変換するが、このうちのキャリアであるホールは平坦面電極(4)にまで到達することができない。すなわち光路長（オプティカルレングスOL）/キャリアの拡散長（ディフュージョンレングスDL）即ちO/D1においては、光励起されて発生したキャリア

はその光が侵入したと同じ長さを電極まで拡散しなくてはならない。

しかし本発明においては、このO/D=1.5～5一般には2～3とすることができると、結果としての300～500nmにおける量子効率を向上させることが可能となった。

第二図は本発明のPVCのたて断面図を示している。図面において透光性基板(2)はここではガラスを用いた。

即ちガラス板(2)は0.65～2.2mmの厚さを有し、さらにその表面近傍の20～30μmの深さにカリウムの如きアルカリ金属元素が添加された化学強化ガラスを用いた。

かかるガラス基板の厚さは、従来から知られる3.3mm厚さのガラスと同様の機械強度を有し、かつ軽量であるという特徴を有する。

しかし強化に用いられるカリウムがCTFに逆拡散すると、このカリウムによりCTFの電気伝導度が下がってしまうことが判明した。

このため凹凸の鋸状を有するブロッキング層は

同時にこのアルカリ金属のブロッキング効果をも有せしめたことを特徴としている。

即ち化学強化されたガラス(2)上に酸化珪素リンガラス、またはこれらの混合物を主成分とする透光性絶縁物、透光性導電膜または透光性絶縁物上の透光性導電膜よりなるブロッキング層(3)を設けて基板とした。

さらにこの基板の主面は凸部(13)、凹部(14)の鋸状を有する絶縁物(13)からなり、その角度は70°またはその近傍（25°～15°以内、55°～95°）を有している。さらに凸部の先端部または凹部の底部は曲面（断面は円形状、曲率半径200Å～2μ）の表面を有している。またこのピッチ（凸部と隣りの凹部との距離）は0.1～10μ（高低差は0.05～2μ）好ましくはピッチ高低差は0.3～0.8μ（0.3～0.5μ）または2～5μ（1.5～4μ）を有している。

さらにこの鋸状の表面にそって第一の電極を構成し、反射防止膜も兼用したCTF(4)を1500～2050Åの厚さとし、そのCTFの表面は酸化スズを主成分としている。

さらにこのCTFに密接してPCVD法またはLPCVD法で得られたP型非単結晶半導体例えば約100Åの厚さの $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$  例えば  $x = 0.8$ ) (6)を有し、この上面をホウ素が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 添加されたI型半導体(7)例えばグロー放電法により作られた建築またはセミアモルファス構造の建築半導体を平均厚さ0.4 ~ 0.7 μmを有せしめた。

このI型半導体中にはホウ素を $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 添加し、さらに酸素の混入は $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 以下好ましくは $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以下であることが、その特性向上のため特に重要であった。

かくすると結晶構造はアモルファスよりセミアモルファス半導体を有することができた。

さらに100 ~ 200Åの平均厚さのN型の多結晶または微結晶の建築半導体(8)よりなるひとつのPIN接合を有する非単結晶半導体(5)が設けられている。

この半導体は酸素濃度 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 以下好ましくは $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以下を有せしめている。

さらにこの上面に第二の電極(9)をPCVD法、

#### 特開昭59-152672(4)

LPCVD法又は電子ビーム蒸着法により第二のCTF(11)例えばITOを900 ~ 1300Åの平均厚さ好ましくは1050Åの厚さに形成し、その上面の反射用電極(12)はアルミニウムまたは銀を主成分として設けられている。

かかる構造において得られた本発明の特性例を第一図の従来構造と比較すると以下のごとくである。

	従来例	本発明
開放電圧(V)	0.81	0.92
短絡電流( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	13.9	18.9
曲線因子(%)	58.3	68.0
変換効率(%)	0.56	10.6

上記効率は面積 $1.05\text{cm}^2$ ( $3.5\text{mm} \times 3\text{cm}$ )において、AM1 ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )の照射光を照射した場合の特性である。このことより本発明においては、従来よりも80%もその効率を向上させることができるという大きな特徴を有していた。

第三図は本発明の効果を示す原理図である。図面においてガラス基板の主面が化学強化ガラス(1)上に罐状の凸部(13)、凹部(14)を有するブロッキング層(3)よりなる基板(1)である。

その基板(1)の上面にCTF(4)、P層(6)1層(7)、N層(8)よりなるPIN接合を少なくともひとつ有する半導体(5)、裏面電極(9)を有する。

図面において、入射光(10)はブロッキング層(3) - CT F (4) 界面にて第一の反射(20)をするが、再び他のブロッキング層(3) - CT F (4) 界面に致り、第二の反射(23)をする。この二回の照射により、半導体中に(21) (21)の入射がおき、半導体中に95%以上の光を入射させてしまうことができた。さらに基板裏面(35)がAR処理(日本板ガラス社製)がなされたガラスであるため、反射は大気-ガラス界面(この全面にAR処理がなされている)を一般の5%より1%にまで実質的にすることができ、効果的であった。

この基板をその凹凸の罐状(罐の歯状)の角度をすべて同じとし、その角度(30)を約70°とするため、入射光はすべて二回入射することにより、従来例のごとく制御された凹凸を有さない一部のみの入射光が乱反射するのに比べて、きわめて照射光の利用効率が高いという大きな特徴を有する。

さらに本発明構造は、この罐状の形状がすべての場所で同じであるよう制御されているため、上下の電極間が製品のバラツキによりショートして歩留りを低下させることがないという他の特徴を有する。またCTF(4)に入った光はCTF-半導体界面で反射(22)しても結局より高い屈折率の半導体中(21)にはいりこんでしまう。

また半導体中では光励起によって発生した電子(18)ホール(17)対のうち、電子は凹部(14)の中央部(15)を通過して(最も安定なエネルギーレベル)ドリフトし、第二の電極(9)に致る。電子(16)は拡散長がホール(17)に比べて1000倍もあるため、1層(6)が平均0.3 ~ 0.9 μm例えば0.5 μmであっても、そのドリフト距離は問題ない。

さらにこの電子は界面(9)の凹部(14)に致るため、そのドリフト距離を実効的にさらに短くすることができた。

他方電子の $1/1000$ 程度しかないホールはそのドリフト距離が(27)ときわめて短いため、結果として再結合中心に捕獲され、消滅することがまぬがれる。このため $OL/DL > 1$ 特に $2 \sim 10$ とする本発明はきわめて重要なものであることがわかった。

すなわちこの基板の主面が鋸状を有することは、ホールにとっても電子にとっても、そのドリフト長をともに短くすることができ、さらにその半導体(7)と電極(4)との接触面積を大きくすることにより電極-半導体界面での接触抵抗を少なくすることができるという他の特徴をも有する。

さらにこの基板での凹凸の鋸状表面が、プラズマCVDまたはLPCVDで作られる半導体(4)の表面(半導体(7)-電極(8)界面)をも合わせて同様の凹凸を誘発し、この凹凸面が $500\text{\AA} \sim 5\mu$ 一般には $0.2 \sim 2\mu$ もの高低差を有するため、表面で

の長波長光(24)、(24')の反射光(25)、(25')もその光路を乱反射により長くすることができる。このため表面電極での凹凸は、結果的にさらにすぐれた効率の向上を促すことができる。特に $600\text{nm}$ 以上の長波長光をより長時間(長光路)半導体中にとじこめておくことができ、長波長領域での量子効率の向上を促すことができた。

また基板(1)の鋸状(鋸の歯状)の角度(33)は母材を(100)を有する珪素基板の角度選択エッチを行うため、約 $70^\circ$ と一定であり、またそのピッチ(33)、高低差(34)を基板のすべてにおいてほぼ一様とすることができる。このため…部の凸部が極端に大きく、そこでの上下電極間のショートによる歩留り低下がないという他の特徴を有する。

この長波長光に関しては、第二図に示すごとく表面電極が表面と同様に凹凸表面を有し、さらにCTFと反射用電極とすることにより長波長光の乱反射を促し、その反射効率を高めることができるという特徴を有する。

第4図は本発明のPVCを作るための製造工程を示したものである。

#### 実施例1

図面に従って本発明の実施例としての製造工程を示す。

母材(40)は(100)面を有する珪素単結晶をもちいた。さらにこの上面を十分洗浄とし、自然酸化物を除去した。さらにこの上面に選択的に酸化珪素をドット状または網目状に形成させた。

ドット状に形成させるには、塗付法に用いられるガラス(酸化珪素ガラス)溶液を有機溶剤例えばアルコールにて希釈して、スプレー法にて飛散塗付し、各ドットがその大きさを $100\text{\AA} \sim 0.3\mu$ 例えば $500\text{\AA}$ の半球粒とし、この粒間隔(ピッチ) $0.1\mu \sim 0.5\mu$ 例えば約 $2000\text{\AA}$ として形成した。さらにこれを $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の空气中で焼成して酸化珪素粒とした。

この後この焼成を繰り返しても粒のない部分の $10 \sim 50\text{\AA}$ の厚さの酸化珪素膜を $1/10$ 硝酸(硝酸を10倍の水で希釈したもの)にて除去していわゆる島状、

クラスク状に酸化珪素膜を形成させて出発材料とした。

かくして選択的に酸化珪素のマスクが形成された珪素母材をAPWにて異方性エッチングを行なった。

即ち、例えばエチレンジアミン $17\text{cc}$ 、ピロカテコール $3\text{gr}$ 、水 $8\text{cc}$ の溶液中、約 $100^\circ\text{C}$ にて $10 \sim 1$ 時間加熱し、窒素中でバブルすることにより、第4図(A)における母材(1)は(100)面(35)に対し、(111)(36)を有し、その角度(30)は $70.5^\circ$ を得ることができた。(100)の方位が少しずれると、この角度は $70.5^\circ$ よりもず(注)70近傍の角度を有する。

さらにこのAPWを水洗した後、マスクの酸化珪素を硝酸液にて除去した。この後必要に応じてマスク部の平坦部を除去するため、 $0.1 \sim 2$ 分APW液中にて再びエッチングをしてもよい。

次に第一図においては、 $0.65 \sim 2.2\text{mm}$ の厚さのガラス板例えば $1.1\text{mm}$ の厚さのガラス板(2)状に、アルコール等の有機溶剤にとかした酸化珪

業、リンガラス、またはこれらの混合物を0.1～ $\frac{1}{2}$ の厚さ例えば2の厚さに塗付して塗付層(3)を形成した。

ここでは東京応化社製の溶剤(OCDSi-11000酸化珪素用)を用いた。

屈折率をガラスより大きくせんとする場合は、酸化珪素中に酸化チタンを混入させた。

この酸化チタンはアルカリ金属のブロッキング効果も著しく有していた。

実際には溶液を塗付した後、スピナーにて10回/分の速さで回転して塗付形成した。

かくして絶縁物(3)を形成した。

さらにこの後、空気中にて100～300℃例えば150℃にてベークを10～30分行い、アルコール等の溶剤を気化して除去した。

この後、第4図(A)に示すごとく、母材(40)を上方に配設し、スタンプのように圧力をかけてガラス板(2)上に押しつけた。

すると絶縁物(3')は仮焼成がなされたのみであるため、この圧力で変形し、母材の形状のよう

に変形して鋸状の凹凸表面を有する。

かくして第4図(B)を得た。

この後この表面の絶縁物(3')をガラス化するため、400～800℃例えば600℃の温度に加熱した。

するとこの絶縁物のガラス化の際、体積が15～30%減少するため、凸部は母材よりも小さくなりその先端は丸みを帯びてくる。

この鋸状の表面をさらに鋭くするには母材の角度を70.5°ではなく65～55°とすればよい。

かくして透光性基板(1)の一主面(3)は鋸状の凹(14)、凸(13)表面を有し、かつその角度を70.5°またはその近傍(+25°、-15°以内)にすることができた。

加えてCTF内へのナトリウム、カリウムのガラス基板よりの含浸(逆拡散)を防ぐことができ、その結果CTFの透過率の減少、シート抵抗の増加を防ぐことができた。

第4図(B)は透光性基板(1)であってかつその主面が70°またはその近傍の角度を有するものである。またこの凹(14)、凸(13)の表面上には

LPCVD法またはPCVD法により第一の電極を構成するCTFを形成させた。

すなわちLPCVD法においては、300～550℃の温度にて $\text{InCl}_3$ と $\text{SnCl}_4$ または $\text{SbCl}_3$ とをインジウムスズ、またはアンチモンの反応性気体としてもちいた。例えば酸化スズを作るには、 $\text{SnCl}_4$ と酸化物気体である空気とを混合し、0.1～10 Torr例えば1 Torrに保持された反応炉中に基板を配置した。この基板を300～600℃例えば450℃に加熱して前記した反応性気体を流した。かくすると減圧下であるため、反応性気体の平均自由行程は大きくなり、鋸状表面の斜部分にも均一に酸化スズ膜を1000～3000 Åの厚さに作ることができた。ITO(酸化スズが5%添加された酸化インジウム)においては、反応性気体として塩化インジウムを塩化スズと20:1とし同時に加えてもよい。

PCVD法を行う場合には、0.01～2 Torrとし、LPCVD法と同じ出発材料を室温～160℃にて高周波例えば13.56 MHzにて加熱した。

かくして鋸状表面に均一な膜厚にて作ることが

できた。このCTFはこの後400～600℃例えば500℃にて空気中での焼成(30分～3時間)をすることはその電気伝導度を高めるために有効であった。

この500℃でのCTF(4)の焼成の際、基板ガラス(2)のカリウムをCTF中に逆拡散させないため、このブロッキング層(3)はきわめて大きな効果を有していた。

即ちこの実施例ではシート抵抗値20～25 Ω/□ 透過率95%を400～600 nmの領域にて有せしめることができた。しかしこのブロッキング層のない単なる化学強化ガラス上にCTFを前記した方法で形成すると、カリウムの逆拡散により、シート抵抗が70～150 Ω/□ とロットバラツキが大きくなり、かつその抵抗率も高くなってしまった。加えて失透現象が表面での反射に加えて起き、透過率は70%しか達成できなかった。

かくして加熱ベーク工程において、ガラスよりアルカリ金属の逆拡散をブロッキング層(3)が防ぐことができ、失透、シート抵抗の増加を防ぐことができ、本発明はPVCとしての変換効率向上

に大きく寄与することができた。

なおCTFの形成には $\text{CF}_3\text{Br}$ を含有した $\text{SnCl}_4$ を酸化物質体とともに400～600℃例えば500℃で1～3 Torrで1000～2500Åの厚さに形成してもよい。

さらにその後第4図(C)に示すごとく、プラズマ気相法により、シランとメタンを主成分としてP型の $\text{Si}_x\text{C}_y$  ( $0 < x < 1$ )を約100Åの厚さに形成した。さらに $\text{RH}_4$ を0.5～1PPM添加してシランまたはHF入のシランの反応により公知のプラズマ気相法で平均膜厚0.4～0.8μ例えば平均0.5μの厚さに形成した。この時非単結晶半導体(7)の裏面は凹凸の鋸状の曲面を有し、その高低差は0.1～0.2μ近くになっていた。さらにN型半導体を $\text{Pb}/\text{H}_2 = 1\%$ 、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2 > 10$ として、プラズマ気相法で100～200Åの平均厚さに微結晶化して作った。

この後第二のCTF(9)をITOを公知の電子ビーム蒸着法または第一のCTFと同様のPCVDまたはLPCVD法で900～1300Å例えば1050Åの平均厚さに形成させた。さらにこのCTF上に反射用のアルミニウムを主成分とする電極(19)を真空蒸着

法またはTMA(トリメチルアルミニウム)を用いてLPCVD法により形成させた。

かくのごとくして、第4図(C)の構造をえた。

この第4図(C)で得られた特性を略記すると開放電圧0.92V、短絡電流18.9mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子61.0%、変換効率10.6%であった。

#### 実施例2

この実施例は実施例1と同様の工程で第4図に従って示した。

しかし母材(40)の製造方法は以下のごとくにした。

また他の構造として、網目状またはスグレ状に鋸状主面を形成させるには、以下のごとくとした。

すなわち網の幅0.3～5、矩形鋸歯またはクシ状の鋸歯の開穴(ピッチ)は0.3～5μとし、この網目(クシ目)は<110>方向に配向させた。すなわち(100)面の珪素基板の表面を洗浄にした後、1100℃の酸素中で熱酸化して、500～1000Åの厚さの酸化珪素膜を形成した。この後この上面にフォトリジストを塗付し、フォトリソ法

にて網目状またはクシ状(スグレ状ともいう)のパターンを形成した。さらにこのレジスト膜をマスクとして、残部の酸化珪素膜を1/10希酸にて除去した。かくして網またはクシが<110>に配向して、酸化珪素膜を形成した。

かくして(100)基板の結晶方法を利用して、矩形鋸歯またはクシ状の鋸歯構造の型を作ることができた。

他は実施例1と同様に行った。

この方法においては、フォトリソ工程を必要とする欠点を有するが、他方鋸歯の高低差が実施例よりもさらに少なく、ほとんどない。

そのため上下電極間がショートする等の製造歩留りの低下が全く見られず、85%以上を電卓用の複合集積構造で有せしめることができた。

#### 実施例3

この実施例は塗付層を導電性層としたものである。

即ち1.1mmの厚さの化学強化ガラス上に第1の塗付層を東京応化社製の溶剤(OCD-Si-11000)に

て0.1μの厚さに形成した。

さらにこの塗付層のアルコール成分を除去した後、第2の塗付層を同様に東京応化社製(インジウムフィルムまたはCG-S)を用いて形成した。

この導電性塗付層を形成し、同様にプリペ-を200℃、30分大気中にて行った。

かくして第4図(A)の構造をうることができた。

この後の工程は実施例1と同様である。

本実施例においては、第1のCTFの一部をこの鋸歯上の領域に構成するため、このCTFとしての電気伝導度を実施例1が40～50Ω/□であったものを20～30Ω/□に下げることができ、光電変換装置としてのFF(曲線因子)を14%向上させることができた。

その結果、光電変換装置としての特性は、開放電圧0.91V、短絡電流17.4mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子10%効率11.1%を得ることができた。

以上のごとく、本発明によりガラス基板内のナトリウム等に対しては、第1の塗付膜によりプ



特開昭59-152672(8)

ロックンクをしているため、CTPのシート抵抗の低下は450～550℃、大気中のベク(CTPの高4え化、高伝導度化に有効)は特性に対し全く観察されなかった。

以上の説明で明らかなごとく、本発明は透光性基板上に網状の凹凸を作るため、凹凸表面を有する母材をスタンプのごとくにしてガラス基板表面のブロッキンク層に転写せしめることにより、入射光面側の基体(基板およびブロッキンク層)それ自体に凹凸表面を有せしめることができた。

なお本発明において、母材は(100)面を有する珪素の網状板を用いた。

しかしステンレス板またはロールにダイヤモンド針にて「けがき」を与え、くし型、矩形または三角形に70またはその近傍の角度例えば60°に0.4～1.5μ例えば0.5μピッチで作り、母材とすることはきわめて有効である。

本発明においてPINをひとつ有する半導体ではなく、PINPIN・・・PIN接合を有するタンデム構造としても有効である。

また半導体はプラズマ気相法による珪素を主成分とする非単結晶半導体とした。しかし $\text{Si}x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )  $\text{Si}x\text{Sn}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $3 < x < 4$ ) としてもよい。

以上の説明より明らかなように、本発明は透光性基板として0.65～2.3mmの厚さのガラス板をもちいた。しかしこの基板として0.1～10μの厚さの可曲性のガラス又は石英を用いても有効である。

さらにこの基板として透光性のポリイミド、ポリアミド等の有機樹脂であってもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の光電変換装置の縦断面図を示す。

第2図は本発明の光電変換装置の縦断面図を示す。

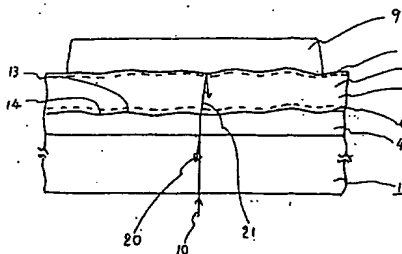
第3図は本発明の光電変換装置の原理を示す縦断面図をしめす。

第4図は本発明の光電変換装置の作製方法を示す。

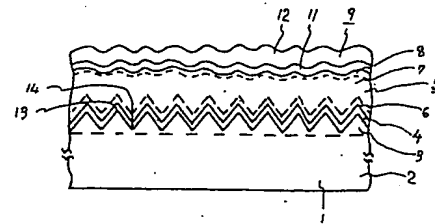
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 舜 平

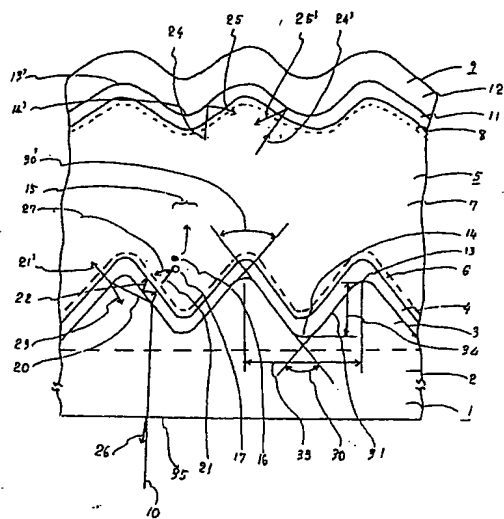


第1図

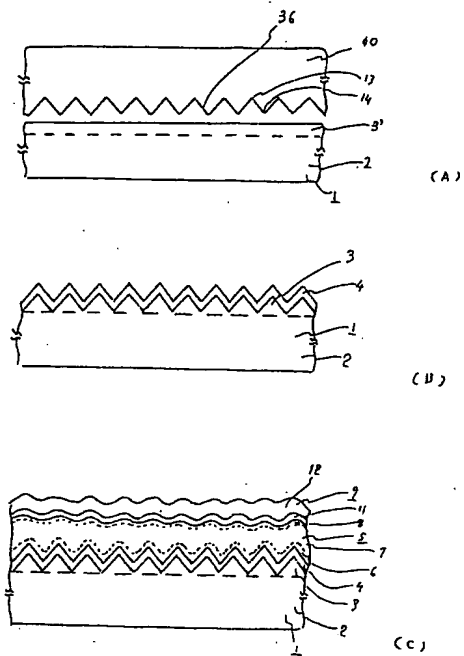


第2図

特開昭 59-152672(9)



第3図



第4図